

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-213590
(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.CI. H01G 9/058
C01B 31/12

(21)Application number : 08-040633 (71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 02.02.1996 (72)Inventor : ADACHI KIYOSHI
KUROSAKI TAKEO

(54) ACTIVE CARBON FOR ELECTRODE OF ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the decrease of electrostatic capacity with time and inner electrical resistance very small, by baking active carbon material in an atmosphere wherein alkaline metal hydroxide exists, eliminating the alkaline metal hydroxide and performing thermal treatment.

SOLUTION: Active carbon material is baked in an atmosphere wherein alkaline metal hydroxide exists. After the alkaline metal hydroxide is eliminated, heat treatment is performed, and active carbon for an electrode of an electric double layer capacitor is obtained. In this case, the baking is divided into first step baking of low temperature and second step baking of high temperature. The first step baking is performed at 320-380° C, and the second step baking is performed at 450-700° C. The baking is performed in inert gas. As the alkaline metal hydroxide, sodium hydroxide is desirable, and the using ratio of sodium hydroxide is set to be 0.5-10 pts.wt. The thermal treatment temperature is set to be 750-1050° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-213590

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶ H 01 G 9/058 C 01 B 31/12	識別記号 H 01 G 9/058 C 01 B 31/12	府内整理番号 F I H 01 G 9/00 C 01 B 31/12	技術表示箇所 3 0 1 A
---	--------------------------------------	--	-------------------

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-40633	(22)出願日 平成8年(1996)2月2日
------------------------	---------------------------

(71)出願人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号	(72)発明者 安達 清 兵庫県神戸市灘区箕岡通1丁目2番3号	(72)発明者 黒崎 武雄 大阪府大阪市淀川区加島1丁目2-3-403	(74)代理人 弁理士 谷 良隆
--	---------------------------------------	---	---------------------

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサの電極用活性炭およびその製造法

(57)【要約】

【課題】これまで電気二重層コンデンサ電極としての活性炭については種々の改良が行なわれ高静電容量を示す活性炭が得られるようになってはきたが、その静電容量の経時的減少が著しく、また内部電気抵抗が高いので、充電に時間がかかり、充電量も急速に低下してしまう。

【解決手段】活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下焼成し、アルカリ金属水酸化物を除去した後さらに熱処理することにより得られる活性炭は、高い静電容量を有し、静電容量の経時的減少が少なく且つ内部電気抵抗が少ないので、電気二重層コンデンサの電極として優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成し、アルカリ金属水酸化物を除去した後さらに熱処理して得られる電気二重層コンデンサの電極用活性炭。

【請求項2】焼成を320～380℃の第1段焼成、ついで450～700℃の第2段焼成に分けて行なう請求項1記載の活性炭。

【請求項3】熱処理を750～1050℃で行なう請求項1記載の活性炭。

【請求項4】焼成を320～380℃の第1段焼成、ついで450～700℃の第2段焼成に分けて行ない、熱処理を750～1050℃で行なう請求項1記載の活性炭。

【請求項5】アルカリ金属水酸化物の使用量が活性炭原料の0.5～1.0重量倍である請求項1記載の活性炭。

【請求項6】アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである請求項1記載の活性炭。

【請求項7】焼成および熱処理を不活性ガス雰囲気中で行なう請求項1記載の活性炭。

【請求項8】活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成し、アルカリ金属水酸化物を除去した後さらに熱処理する電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造法。

【請求項9】焼成を320～380℃の第1段焼成、ついで450～700℃の第2段焼成に分けて行なう請求項8記載の製造法。

【請求項10】熱処理を750～1050℃で行なう請求項8記載の製造法。

【請求項11】焼成を320～380℃の第1段焼成、ついで450～700℃の第2段焼成に分けて行ない、熱処理を750～1050℃で行なう請求項8記載の製造法。

【請求項12】アルカリ金属水酸化物の使用量が活性炭原料の0.5～1.0重量倍である請求項8記載の製造法。

【請求項13】アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである請求項8記載の製造法。

【請求項14】焼成および熱処理を不活性ガス雰囲気中で行なう請求項8記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解液を使用する電気二重層コンデンサの電極として好適な活性炭およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、固体と液体の界面に生じる電気二重層を利用したコンデンサであり、静電容量が電池と比べ非常に大きく、且つ充放電サイクル特性や急速充電にも優れ、またメンテナンスフリー

で、環境汚染を招く恐れがないため、マイコンやICメモリの小型バックアップ電源として最近特に注目されている。電気二重層コンデンサにおける上記固体は分極性電極であり、通常粉末活性炭が使用される。電気二重層コンデンサに用いられる電解液は、有機溶媒系と水溶液系に大別される。有機溶媒系は耐電圧が高いため小型化に有利であり、また外装に金属を用いることもできる。水溶液系では電解液の導電率が高いために低等価直列系統(ESR)化に向いており、湿度に影響されず環境特性に優れるという特徴を有している。

【0003】このような有利な特性を有する電気二重層コンデンサにおいて、もし電極の単位容積当たりの静電容量を高めその経時的減少を抑えることができれば、用途は単にマイコンやICメモリのバックアップ電源にとどまらず、たとえば、各種モータの初期駆動、電気自動車、排気ガス浄化触媒のプレヒーター等の電源としても有望である。そこで、電極の単位容積当たりの静電容量が高く、且つ経時的劣化の少ない電気二重層コンデンサを得るためにこれまで様々な改良が試みられてきた。その一つに電極となる活性炭の改良がある。コンデンサ素子の容量は、用いる活性炭電極の表面積と電解液中の電気二重層容量によって決定されるから、容量密度の向上を図るには理論上比表面積の大きな活性炭を用いるのが有利である。そこでたとえば、特開昭63-78514号に示されているように石油コークスを原料とし、比表面積が2000～3500m²/gで、かさ密度が0.2～1.0g/m³、全細孔容積0.5～3.0m³/gといった比較的高比表面積活性炭の電極への利用が提案されている。また特開平7-135127号には、高静電容量電気二重層コンデンサの電極として活性炭の酸素原子/炭素原子比が0.1以上という特性を有する活性炭、特にフェノール樹脂系活性炭と結合剤としてフェノール樹脂を用いた活性炭でその特性を有するものも提案されている。さらに、特再平03-812203号には、活性炭原料をアルカリ金属の水酸化物浴中400～700℃で熱処理して得られる高静電容量の炭素質素材も提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これまでに提案されている電気二重層コンデンサの電極用活性炭のうち、たとえば従来法に従ってアルカリや塩化亜鉛などの薬品で賦活されたいわゆる薬品賦活炭は、製造直後は250ファラッド(F)/m³以上という極めて高い静電容量を示すものもあるが、高比表面積の活性炭は一般にその静電容量が短時間内に低下し、内部抵抗も大きいため実用には供し難い。これに対して、水蒸気賦活などの薬品によらない賦活法で製造された活性炭は静電容量の経時低下はあまりないものの、これまで実用化されて来たもののうち、有機溶媒系電解質を用いるものでは高々20F/g、8F/m³程度、水溶液系電解質を用いる

ものでも 40 F/g 、 16 F/m 程度であり、そのうえ内部電気抵抗が $5\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高いため、充放電の繰り返しによる静電容量の低下が著しく、実用性に乏しい。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、製造直後の単位容積当たり静電容量は従来の高容量のものと遜色なく、静電容量の経時的減少が少なく、且つ内部電気抵抗の極めて低い電気二重層コンデンサの電極用活性炭を得るために、使用する活性炭の原料の種類、原料炭の焼成温度、添加薬品の種類、添加量などの相互の関係について鋭意研究を重ねた結果、活性炭原料を、アルカリ金属水酸化物の存在下に焼成し、アルカリ金属水酸化物を除去した後熱処理を施すことにより得られる活性炭が、コンデンサユニットセルの電極として使用するのに十分な静電容量を有し、その静電容量の経時的減少が少なく、且つ内部抵抗が $1.0\Omega \cdot \text{cm}$ 以下という極めて低いものであることを見出し、さらに研究を重ねて本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

- 1) 活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成し、アルカリ金属水酸化物を除去した後さらに熱処理して得られる電気二重層コンデンサの電極用活性炭、
- 2) 焼成を $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第1段焼成、ついで $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第2段焼成に分けて行なう前記1) 記載の活性炭、
- 3) 热処理を $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行なう前記1) 記載の活性炭、
- 4) 焼成を $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第1段焼成、ついで $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第2段焼成に分けて行ない、熱処理を $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行なう前記1) 記載の活性炭、
- 5) アルカリ金属水酸化物の使用量が活性炭原料の $0.5\sim 1.0$ 重量倍である前記1) 記載の活性炭、
- 6) アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである前記1) 記載の活性炭、
- 7) 焼成および熱処理を不活性ガス雰囲気中で行なう前記1) 記載の活性炭、
- 8) 活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成し、アルカリ金属水酸化物を除去した後さらに熱処理する電気二重層コンデンサの電極用活性炭の製造法、
- 9) 焼成を $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第1段焼成、ついで $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第2段焼成に分けて行なう前記8) 記載の製造法、
- 10) 热処理を $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行なう前記8) 記載の製造法、
- 11) 焼成を $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第1段焼成、ついで $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ の第2段焼成に分けて行ない、熱処理を $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行なう前記8) 記載の製造法、
- 12) アルカリ金属水酸化物の使用量が活性炭原料の $0.5\sim 1.0$ 重量倍である前記8) 記載の製造法、
- 13) アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである

前記8) 記載の製造法、および

14) 焼成および熱処理を不活性ガス雰囲気中で行なう前記8) 記載の製造法、である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる活性炭の原料は、一般的に活性炭を製造するための炭素質原料であればどのようなものでもよく、たとえばヤシ殻、木粉などの植物系原料、石炭、ピッチ、コールタールなどの化石系原料やフェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、レゾルシノール樹脂などの合成樹脂系原料およびそれらの炭化物が挙げられる。なかでも、単位体積当たり高静電容量の活性炭を得るには、ヤシ殻、木粉、石炭またはそれらの炭化物が好ましく、ヤシ殻炭が特に好ましい。このヤシ殻炭はヤシ殻を通常の炭化条件、たとえば $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分 ～ 3 時間 程度熱処理をして炭化し、得られたヤシ殻炭を $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度に破碎することにより得られる。これらの活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成する。焼成は $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行われるが、低温の第1段焼成と高温の第2段焼成とに分けて行なう方がよい。第1段焼成は通常 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ さらに好ましくは $335\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ で行なう。焼成時間は用いる装置によっても異なるが、通常 10 分 ～ 20 時間 、好ましくは 20 分 ～ 10 時間 、さらに好ましくは 40 分 ～ 5 時間 程度である。焼成は窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウムガス、燃焼排ガスなどの不活性ガス中で有利に行なわれるが、窒素ガスの使用が便宜且つ経済的である。アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられるが、特に水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物の活性炭原料に対する使用割合は通常 $0.5\sim 1.0$ 重量倍、好ましくは $1\sim 5$ 重量倍、更に好ましくは $2\sim 4$ 重量倍である。活性炭原料をアルカリ金属水酸化物の存在下に焼成するには、活性炭原料を固体のアルカリ金属水酸化物に混合し、これを加熱してもよいし、アルカリ金属水酸化物を熔融し、または水溶液として活性炭原料と混合しこれを加熱してもよい。第2段焼成を行なう場合は、第1段焼成処理によって得られたものをそのまま第2段焼成処理に付す。第2段焼成温度は通常 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。焼成時間は、通常 10 分 ～ 20 時間 、好ましくは 20 分 ～ 10 時間 、更に好ましくは 30 分 ～ 5 時間 程度である。焼成は第1段の焼成と同じく窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウムガス、燃焼排ガス等の不活性ガス中で有利に行なわれるが、窒素ガスが好適に用いられる。このような焼成により賦活された活性炭をたとえば水で洗浄してアルカリ金属水酸化物を除去し、必要により乾燥した後、熱処理に付す。処理温度は通常 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $770\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ ～ $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。処理時間は 10 分 ～ 20 時間 である。

間、好ましくは20分～10時間、更に好ましくは30分～5時間程度である。この熱処理も前述の焼成と同じく窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウムガス、燃焼排ガス等の不活性ガス中で有利に行なわれるが、窒素ガスが好適に用いられる。得られた活性炭のBET比は、通常900～2500m²/g、好ましくは1000～2000m²/gであり、タップ法による見掛け密度は通常0.35～0.70g/ml、好ましくは0.45～0.65g/mlである。本発明の活性炭を用いて電気二重層コンデンサの電極を製造するには、自体公知の方法を採用することができる。たとえば、粉末状活性炭を電解液と混練して成形してもよいし、また、活性炭、結合剤および水の混合物を混合機でよく混練し、得られたペースト状混合物をロールを用いて、200～300℃程度の加熱下延伸処理をして、適当な厚み、たとえば0.3～2mm程度のシートに成形してもよい。シート状電極材料は円板状に打ち抜いて分極性電極とすることができます。

【0007】得られた活性炭成形物を2～数枚セパレータを介して重ね、外装容器に収納して、その中に電解液を注入することにより電気二重層コンデンサユニットセルを作ることができる。電解液としては有機溶媒系のものと水溶液系のものがある。有機溶媒系電解液の溶媒としてはプロピレンカーボネートが一般的であり、電解質としてはこれまで知られている種々の第4級ホスホニウム塩、第4級アンモニウム塩のいずれもが使用できる。水溶液系電解液としては、希硫酸が一般的であるが、他の無機塩、たとえば4フッ化ホウ酸、硝酸なども使用できる。さらに水酸化カリ、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの無機塩を溶質とする水溶液も便宜に使用できる。それぞれの電解質の濃度は10～90重量%

の範囲で適宜選択することができる。

【0008】

【実施例】

実施例1

平均粒径約40メッシュのヤシ殻炭1kgと、粒状の水酸化ナトリウム3kgをよく混合し、窒素気流中340℃で60分間の第1段焼成を行ない、ついで500℃、40分間の第2段焼成を行った。得られた活性炭を温水でよく洗浄して水酸化ナトリウムを除去し乾燥した。この活性炭を3等分して、その1つは無処理のまま、1つは窒素気流中800℃、60分間の加熱処理、残る1つは窒素気流中950℃、60分間の熱処理をし、粉碎して3種類の粉末活性炭（活性炭1～3）を得た。常法に従ってそれぞれの活性炭に結合剤および水を加えて混合機でよく混練し、得られたペーストをロールにより約250℃の加熱下延伸処理をし、0.6mmのシート状電極材料を作った。このシートを直径15mmの円板状に打ち抜き、その2枚を重ね合わせてコンデンサユニットセルの電極とした。得られたそれぞれの粉末活性炭の熱処理条件、物性、それらから作られた電極と40%硫酸電解液を用いて作ったコンデンサユニットセルの製造直後および3カ月経過後の静電容量、(C₂H₅)₄PBF₃

0.5モル/プロピレンカーボネート電解液を用いて作ったコンデンサユニットセルの製造直後の静電容量および内部電気抵抗を測定した。その結果を【表1】に示す。なお、内部電気抵抗の測定方法は、粉末活性炭に35%硫酸を約3重量倍加え、7時間以上放置してテフロン製のセルに入れ、1cmの高さで4kg/cm²のゲージ圧を掛けて測定した。

【表1】

活性炭	熱処理温度(℃)	粉末活性炭の物性		静電容量(F/ml)			内部抵抗(Ω·cm)	
		BET比表面積(m ² /g)	見掛け密度(g/ml)	硫酸電解液		製造直後		
				製造直後	3カ月後			
1	未処理	1178	0.630	85.1	80.1	11.7	15.0	
2	800	1142	0.640	46.1	45.9	11.9	0.85	
3	950	1027	0.650	38.3	38.2	11.8	0.5	

【0009】実施例2

第2段焼成を550℃で行った外はすべて実施例1と同様にして活性炭4～6を作り、それらからそれぞれコンデンサユニットセルを作成した。活性炭の熱処理条件、

諸物性、コンデンサユニットセルの電気的特性を【表2】に示す。

【表2】

活性炭	熱処理 温度 (°C)	粉末活性炭の物性		静電容量 (F/ml)			内部 抵抗 (Ω·cm)
		B E T 比表面積 (m²/g)	見掛け 密度 (g/ml)	硫酸電解液		有機溶媒 電解液	
				製造 直後	3カ月 後	製造 直後	
4	未処理	1494	0.560	90.9	87.1	17.4	7.7
5	800	1321	0.590	50.0	49.8	16.5	0.6
6	950	1220	0.610	35.8	35.8	15.6	0.4

【0010】実施例3

第2段焼成を600°Cで行った外はすべて実施例1と同様にして活性炭7~9を作り、それらからそれぞれコンデンサユニットセルを作成した。活性炭の熱処理条件、

諸物性、コンデンサユニットセルの電気的特性を〔表3〕に示す。

【表3】

活性炭	熱処理 温度 (°C)	粉末活性炭の物性		静電容量 (F/ml)			内部 抵抗 (Ω·cm)
		B E T 比表面積 (m²/g)	見掛け 密度 (g/ml)	硫酸電解液		有機溶媒 電解液	
				製造 直後	3カ月 後	製造 直後	
7	未処理	1457	0.550	80.9	78.7	22.9	2.1
8	800	1344	0.585	56.9	56.8	15.9	0.7
9	950	1279	0.600	36.6	36.5	16.1	0.5

【0011】実施例4

第2段焼成を650°Cで行った外はすべて実施例1と同様にして活性炭10~12を作り、それらからそれぞれコンデンサユニットセルを作成した。活性炭の熱処理条件、

諸物性、コンデンサユニットセルの電気的特性を〔表4〕に示す。

【表4】

活性炭	熱処理 温度 (°C)	粉末活性炭の物性		静電容量 (F/ml)			内部 抵抗 (Ω·cm)
		B E T 比表面積 (m²/g)	見掛け 密度 (g/ml)	硫酸電解液		有機溶媒 電解液	
				製造 直後	3カ月 後	製造 直後	
10	未処理	2003	0.445	55.6	54.5	19.3	1.5
11	800	1845	0.450	36.2	36.1	16.8	0.35
12	950	1717	0.500	38.5	38.5	17.5	0.31

【0012】

【発明の効果】本発明の電気二重層コンデンサの電極用活性炭は、高い静電容量を有し、しかも静電容量の経時減少が少なく、且つ内部電気抵抗が1.0Ω·cm以下

と極めて小さいので、この活性炭を使用したコンデンサユニットセルは充放電の繰り返しによる劣化が低く、長期に亘って安定した静電容量の確保が可能である。